

Bírálat Gali Ádám „Sűrűségfunkcionál-elméleten alapuló elektronszerkezet-számítások a gyakorlatban fontos ponthibákra szilíciumkarbidban, szilíciumkarbid nanocsövekben és gyémántban” című doktori értekezéséről

Gali Ádám egy viszonylag rövid – hétéves – a PhD fokozat megszerzését követő időszak eredményeiről számol be disszertációjában. Célja, hogy a sűrűségfunkcionál-elmélet segítségével felderítse néhány ponthiba tulajdonságait szilíciumkarbid tömbben és nanocsövekben, valamint gyémántban, és ezáltal hozzájáruljon optimális tulajdonságú félvezetők kifejlesztéséhez, továbbá rámutasson a spintronikai alkalmazások lehetőségére. A félvezetők adagolásának megértése gyakorlati szempontból fontos, míg a spintronikai elképzelés elméleti jelentőséggel bír.

A disszertáció öt fejezetre tagozódik. Az első fejezet a bevezetés, melyben rámutat az adalékolt szilíciumkarbid félvezető tulajdonságaira, bemutatja a szilíciumkarbid nanocsövek típusait és kitér a spintronikai alkalmazás perspektívájára. A kétállapotú rendszerek, mint az $S=1/2$ spinű elektronkonfigurációk illetve mag-spinek elvi lehetőséget nyújtanak a digitális technika miniaturizálására. Evvel kapcsolatban kérdezem meg a jelöltet, hogy mennyire jelent korlátot a bizonytalansági elv, hiszen százszázalékos spin állapot a kvantum mechanika szerint nem lehetséges és ez korlátot szabhat az információ rögzítésének, illetve a kiolvasás megbízhatóságának.

A második, legterjedelmesebb fejezet ismerteti az alkalmazott számítási metodikákat. A különböző számítási technikák bemutatása tankönyvi alapossággal történik és külön kiemelendő, hogy nem vész el a matematikai részletekben, hanem világosan elmagyarázza az egyes közelítések fizikai alapját, a kölcsönhatások természetét.

Az eredményeket a 3-ik, 4-ik és 5-ik fejezet mutatja be. Az egyes hibacentrumok azonosítását a rezgési spektroszkópia és az EPR spektroszkópia adatai alapján végzi el. A rezgési spektroszkópia alapján levont következtetések meggyőzőeknek látszanak, de mivel nem vagyok a módszer szakértője, ezért megjegyzéseimet és néhány kritikai észrevételemet az EPR módszerre korlátozom. Az értekezésben bemutatott számítások kizárólag a hiperfinom tenzor meghatározására korlátozódnak, pedig a g-tenzor analízise is hasznos információkat szolgáltat az azonosított centrumokról. A töltés állapot meghatározásánál például fontos lehet a g-érték viszonya a szabad elektron g-faktorához. Ha a paramágneses elektron molekulapályája egy zárt héj fölött van, akkor a pozitív spin-pálya csatolás miatt g kisebb

mint 2.0023, ha viszont az elektron konfiguráció mint egy zárt héjból hiányzó elektron lyuk tárgyalható, akkor a negatív spin-pálya csatolási állandó 2.0023-nál nagyobb g-értéket ad. Szintén hasznos lehet a g-érték vizsgálata, annak eldöntésére, hogy a paramágneses elektron szén atomon, vagy szilíciumon lokalizált-e, mert a szilícium nagyobb spin-pálya csatolása miatt ekkor nagyobb eltérés várható a szabad elektron g-értékétől. Ezért érdemes lenne a közölt számításokat néhány esetben kibővíteni a g-értékek elméleti meghatározásával is. A hiperfinom csatolás meghatározásánál az izotróp értéket a Fermi kölcsönhatással azonosítja. Ez jó közelítés ^{13}C esetén a kis spin-pálya csatolás miatt, de a ^{29}Si magnál a jelentősen nagyobb spin-pálya kölcsönhatás már fontosabb járulékot adhat a másodrendű perturbáció számítás szerint. Ezek a megjegyzések azonban nem érintik a jelölt által elvégzett azonosítások helyességét, csak kiegészítő információt nyújthatnak.

Az 5-ik fejezet tárgyalja az NV centrumokat gyémántban. Evvel kapcsolatban kérdezem, hogy milyen a kapcsolat a DFT módszer és az átmeneti illetve ritkaföldfémek koordinációs kötéseit leíró ligandumtér elmélet között. Ez a kérdés azért merült fel bennem, mert a 159-ik és 166-ik oldalon bemutatott séma szerint a nitrogén lógó kötése nem keveredik az e-szimmetriájú pályákkal. A ligandumtér elmélet a központi atom (ennek itt a nitrogén felel meg) megfelelő szimmetriájú pályáit hozzák kapcsolatba a donor atomok (itt a szén atomok) pályáiból felépített csoport pályákkal. Ebben a leírásban megkülönböztetik az erősebb *sigma* és a gyengébb *pi* kötések. Ez alapján azt várnám, hogy csak a *sigma* csoport-pályákból esetén nem alakul ki e-szimmetriájú kötés, amíg a *pi* kötéseknel a szimmetria nem akadályozza meg molekulapályák létrejöttét a nitrogén e-szimmetriájú lógó kötése és a szén *pi* pályákból felépített csoport-pályái között.

A 168-ik oldalon az 5.2 táblázat adatai ellentmondanak az alatta lévő szöveges magyarázatnak, hiszen a táblázat szerint éppen a PBE funkcionál reprodukálja jobban az A-B vertikális abszorpciót. Továbbá a szövegben megadott ANTI-STOKES adatok a táblázat C-D vertikális abszorpciójánál vannak feltüntetve. Emiatt nem egyértelmű, hogy valójában a PBE, vagy a HSE06 funkcionál írja le jobban a centrum tulajdonságait.

Nem teljesen meggyőző számomra a ^{13}C hiperfinom csatolások értelmezése a 172-177 oldalakon. A problémát a 15 MHz csatolású szatellitpek intenzitása adja. A korábbi adatok szerint ez a csúcs 3 ekvivalens ^{13}C atommagtól származik, a közelmúltban ismételt jobbminőségű felvételek szerint 6 ± 1 szénnel lehet értelmezni ezt a csatolást. A szerző

számításai szerint (5.3 táblázat) viszont $9\ ^{13}\text{C}$ ad ebbe a nagyságrendbe eső felhasadást. Az új EPR adatokkal való jobb egyezést demonstráló 5.4. táblázat azonban csak a három ekvivalens ^{13}C hiperfinom csatolását adja meg. Miért nincsenek feltüntetve a hasonló nagyságú 6 ekvivalens ^{13}C -re vonatkozó adatok? Ha ez a csatolás a vonalszélességnél jobban eltér a másiktól, akkor külön szatellitet kellene látni, ha az eltérés kicsi, akkor az intenzitás lenne nagyobb. Azért tartom ezt a kérdést fontosnak, mert a jelölt ^{13}C csatolások azonosításából egy sor mélyreható következtetést kíván levonni.

Az értekezés utolsó pontja (5.6.3) tesz javaslatot egy lehetséges spintronikai alkalmazásra a gyémánt semleges NV centrumára alapozva. Véleményem szerint az 5.12 ábrán bemutatott séma nem működőképes. Elsősorban azért, mert a kiolvasási mechanizmusban $^4\text{A}_2 - ^2\text{A}_1$ gerjesztés nem jöhet létre a szén gyenge spin-pálya csatolása miatt (nagyságrendben kisebb a szükséges gerjesztési energiánál). A π impulzus pedig csak akkor viheti át egymásba a spin állapotokat, ha a relaxációs idő elég hosszú, ami viszont mélyhőmérséklet alkalmazását igényli.

Megemlítek még két apróbb elírást:

169 old: „Nincs ^{13}C atomhoz köthető hiperfinom kölcsönhatás” Helyesen: nincs ^{12}C atommaghoz köthető hiperfinom kölcsönhatás

175. oldal: A ^{14}N magspinje $I=1$ és nem $3/2$

Két további megjegyzés, ami valójában nem kifogás, csupán a megfogalmazás szokatlan számomra.

- 1) Több helyen kiemelten szerepel a megjegyzés 'A világon elsőként ...'. Szerintem egy munkát csak akkor érdemes közölni, ha van benne akár egy új kísérleti megfigyelés, egy újonnan kidolgozott metodika, egy új értelmezés, stb.
- 2) Több helyen említi a szerző, hogy a számításaival megjósolt valamit, amit később a kísérlettel igazoltak (valakik). A megadott hivatkozásból azonban kiderül, hogy a jóslást megadó számítás és a kísérleti igazolás ugyanaz a publikáció, és ebben a jelölt is társszerző. Ebből arra következtetek, hogy valójában tudományos együttműködésről van szó, melyben a jelölt végezte a számításokat és a többi szerző a kísérleteket. Dicsérendő, hogy a jelölt nem akarja magának vindikálni a kísérletből származó eredményeket, de a választott megfogalmazás ebben a formában megtévesztő.

A disszertáció felsorolja a jelölt tézisekhez kapcsolódó közleményeit is. Ebből kiderül, hogy 2002 óta évente átlagosan két referált folyóiratban megjelent publikációja van, évente 10 impakt faktorral és évi 20 hivatkozással. Az impakt faktorok magassága is jelzi a munka színvonalát, ami pedig külön kiemelendő, hogy a publikációk felében a jelölt az első, vagy egyedüli szerző. Ugyanakkor a hivatkozások száma a várható impakttól némiképp elmarad, de ezt magyarázza, hogy csak a 2002 óta megjelent publikációk szerepelnek, és így csak hosszabb időtávon mérhető fel a munka hivatkozásokban is megmutató jelölősege. Ugyanakkor várható a hivatkozások számának gyorsulása, mert az egyik 2008-ban megjelent közleményre már 15 referencia érkezett.

A felsorolt tézispontok többségét elfogadom (kivétel a spintronikai alkalmazásra javasolt modell) és javaslom az értekezés nyilvános vitára való bocsátását és eredményes védés esetén annak elfogadását.

2010 november 9

Rockenbauer Antal.